



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07062539 A**(43) Date of publication of application: **07.03.95**

(51) Int. Cl.

**C23C 16/26**  
**C01B 31/02**  
**C23C 16/50**  
**C30B 29/04**  
**H01L 21/205**  
**H01L 21/31**

(21) Application number: **05207912**(22) Date of filing: **23.08.93**(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor:  
**DOMOTO YOICHI**  
**KURAMOTO KEIICHI**  
**HIRANO HITOSHI**  
**KIYAMA SEIICHI**

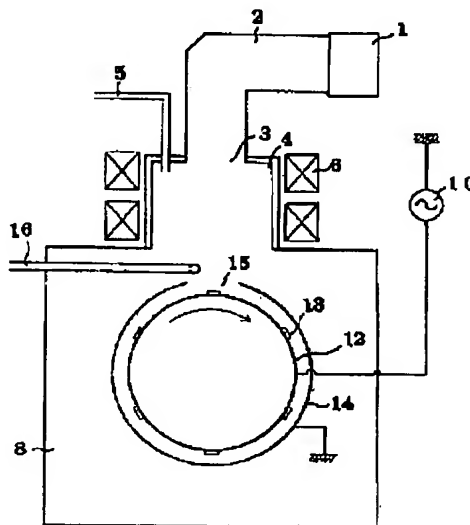
**(54) FORMATION OF DIAMOND-LIKE FILM**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To form the diamond-like film having high hardness on a substrate surface.

**CONSTITUTION:** This method for forming the diamond-like film comprises forming the diamond-like film on the substrate 13 by supplying gaseous Ar to a plasma generating chamber 4, introducing microwaves therein to generate Ar plasma by electron cyclotron resonance, radiating this Ar plasma to the substrate 13 arranged in a vacuum chamber 8, simultaneously applying a prescribed high-frequency voltage to the substrate 13 and supplying gaseous CH<sub>4</sub> into this Ar plasma flow. The high-frequency voltage described above is so applied to the substrate 13 that the self-bias generated in the substrate attains  $\leq -20V$ . The supply partial pressure of the Ar and the supply partial pressure of the gaseous CH<sub>4</sub> are specified to  $\leq 1.0 \times 10^{-4} \text{ Torr}$  and  $\leq 20.0 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ .

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



|                           |         |           |                |        |
|---------------------------|---------|-----------|----------------|--------|
| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号    | 庁内整理番号    | F I            | 技術表示箇所 |
| C 2 3 C 16/26             |         |           |                |        |
| C 0 1 B 31/02             | 1 0 1 A |           |                |        |
| C 2 3 C 16/50             |         |           |                |        |
| C 3 0 B 29/04             |         | F 8216-4G |                |        |
|                           |         |           | H 0 1 L 21/ 31 | C      |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-207912

(22) 出願日 平成5年(1993)8月23日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 堂本 洋一

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 蔵本 慶一

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 平野 均

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 西野 卓嗣

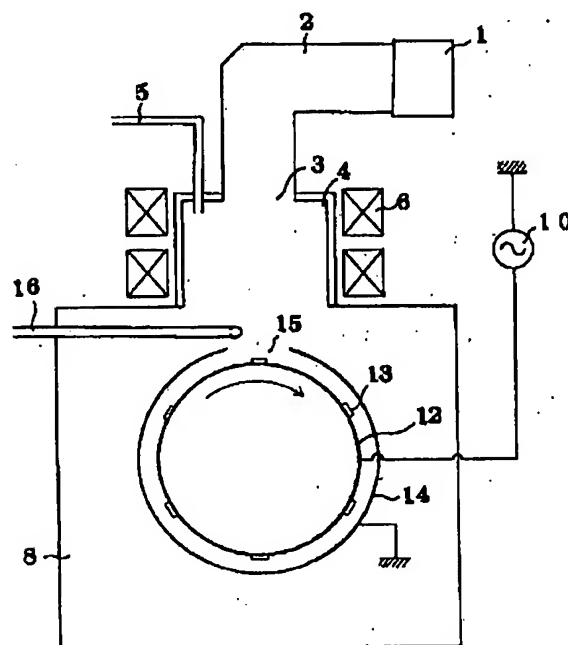
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド状被膜形成方法

(57) 【要約】

【目的】 基板表面に高硬度を有するダイヤモンド状被膜を形成する。

【構成】 プラズマ発生室4にArガスを供給すると共に、マイクロ波を導入して電子サイクロトロン共鳴によるArプラズマを発生させ、該Arプラズマを真空チャンバ8内に配置された基板13に放射すると同時に、該基板13に所定の高周波電圧を印加し、前記Arプラズマ流中にCH<sub>4</sub>ガスを供給して、前記基板13上にダイヤモンド状被膜を形成するダイヤモンド状被膜形成方法であって、前記基板13に発生する自己バイアスが-20V以下となるように前記高周波電圧を印加する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラズマ発生室にArガスを供給すると共に、マイクロ波を導入して電子サイクロトロン共鳴によるArプラズマを発生させ、該Arプラズマを真空チャンバ内に配置された基板に放射すると同時に、該基板に所定の高周波電圧を印加し、前記Arプラズマ流中にCH<sub>4</sub>ガスを供給して、前記基板上にダイヤモンド状被膜を形成するダイヤモンド状被膜形成方法であって、前記基板に発生する自己バイアスが-20V以下となるように前記高周波電圧を印加することを特徴とするダイヤモンド状被膜形成方法。

【請求項2】 前記Arガスの供給分圧、及びCH<sub>4</sub>ガスの供給分圧を $1.0 \times 10^{-4}$  Torr以上 $20.0 \times 10^{-4}$  Torr以下に設定して前記基板上にダイヤモンド状被膜を形成することを特徴とする請求項1記載のダイヤモンド状被膜形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電気かみそり刃や半導体材料の表面に、その特性の向上、及び表面保護の目的でダイヤモンド状被膜を形成する方法に関し、特に、ECR（電子サイクロトロン共鳴）プラズマCVD法によりダイヤモンド状被膜を形成する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、ダイヤモンド状被膜を形成する方法として、電子銃によるイオンプレーティング法、及びイオンビームスパッタ法などの従来法に比べて、大きな成膜速度で低温成膜が可能なECRプラズマCVD法が、特開平3-175620号公報に示されるように提案されており、既に実用に供されている。

【0003】 このECRプラズマCVD法によるダイヤモンド状被膜形成について、図6に基づいて説明する。図6は従来のECRプラズマCVD装置の概略断面図である。

【0004】 同図において、1はマイクロ波供給手段であり、マイクロ波供給手段1で発生されたマイクロ波は、導波管2、マイクロ波導入窓3を通して、プラズマ発生室4に導かれる。5はプラズマ発生室4にアルゴン（Ar）ガスなどの放電ガスを導入させる放電ガス導入管、6はプラズマ発生室4の周囲に配置されたプラズマ発生用の磁気回路であり、マイクロ波による高周波電界と磁気回路6からの磁界を作用させて、プラズマ発生室4に高密度のプラズマを形成する。そして、このプラズマは磁気回路6による発散磁界に沿って基板7を配置した真空チャンバ8に導かれる。

【0005】 9は真空チャンバ8内に原料ガスとしてメタン（CH<sub>4</sub>）ガスを導入させる反応ガス導入管であり、その導入されたCH<sub>4</sub>ガスはプラズマの作用により分解される。10は高周波電源（例えば13.56MHz）であり、所定の高周波電圧（RF電圧）を基板ホルダ11に

印加し、基板7に負の自己バイアスを発生させている。これは、プラズマ中における電界によるイオンの移動速度は電子に比べて遅いため、RF電圧印加中の電位の振れに対して、電子は追従するが、イオンが追従できないことを利用している。従って、RF電圧を基板7に印加することにより、基板7に電子が多く放射され、基板7に負の自己バイアスが発生することになり、プラズマ中の正イオンが引き込まれ、基板7上にダイヤモンド状被膜が形成される。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来技術には、上記ECRプラズマCVD装置を用い、放電ガス管から供給した放電ガスのプラズマ流中に、原料ガスを反応ガス導入管から供給して、基板表面にダイヤモンド状被膜を形成する場合の被膜形成条件については開示されておらず、どの条件が基板表面に硬高度を有するダイヤモンド状被膜を形成する場合に最も適しているのか不明瞭であった。

【0007】 本発明は、斯かる点に鑑みてなされたものであって、基板表面に高硬度を有するダイヤモンド状被膜を形成することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、プラズマ発生室にArガスを供給すると共に、マイクロ波を導入して電子サイクロトロン共鳴によるArプラズマを発生させ、該Arプラズマを真空チャンバ内に配置された基板に放射すると同時に、該基板に所定の高周波電圧を印加し、前記Arプラズマ流中にCH<sub>4</sub>ガスを供給して、前記基板上にダイヤモンド状被膜を形成するダイヤモンド状被膜形成方法であって、前記基板に発生する自己バイアスが-20V以下となるように前記高周波電圧を印加することを特徴とする。

## 【0009】

【作用】 本発明によれば、ダイヤモンド状被膜形成時の基板に発生する自己バイアスを制御することにより、基板表面に高硬度を有するダイヤモンド状被膜を形成することができる。

## 【0010】

【実施例】 以下、本発明をその一実施例を示す図面に基づいて説明する。図1は、本発明一実施例としてのダイヤモンド状被膜形成のための装置を示す概略断面図である。尚、上述の従来例（図6）と同じ構成については同一符号を付している。

【0011】 同図において、12は筒状基板ホルダであり、真空チャンバ8の背面に対して垂直に枢着された軸（図示せず）の回りに回転自在に設けられている。13は筒状基板ホルダ12の周側面に装着された基板であり、複数個の基板13が等間隔で取付けられている。尚、本実施例では、基板13としてのシリコン（Si）基板を用い、基板ホルダ12の周側面に数十個装着して

いる。

【0012】そして、基板ホルダ12には発振周波数13.56MHz、最大出力300Wの高周波電源10が接続され、その出力を可変することにより、基板13に所望の負の自己バイアスを発生させるためのRF電圧を、基板ホルダ12に印加している。

【0013】14は基板ホルダ12の周側面を囲繞するように所定距離隔てて設けられた金属製の筒状シールドカバーであり、接地電極に接続されている。

【0014】このシールドカバー14は、被膜形成時に基板ホルダ12に印加されるRF電圧によって被膜形成個所以外の基板ホルダ12と真空チャンバ8との間で放電が発生するのを防止するために設けられており、基板ホルダ12とシールドカバー14との間隙が電子の平均自由行程以下の距離となるように配置している。これは、基板ホルダ12とシールドカバー14との間隙を電子の平均自由行程以下、即ち、何らかの原因で発生した電子が電界により加速され、気体原子と衝突せずに移動できる平均距離以下に設定することにより、電子が気体原子と衝突する確率を下げ、雪崩的に電離が進行するのを防止している。

【0015】従って、被膜形成個所以外での放電発生を防止するためには、基板ホルダ12とシールドカバー14との間隙を電子の平均自由行程以下の距離に設定する必要がある、特に電子の平均自由行程の1/10以下の距離の場合には効果がある。尚、本実施例では基板ホルダ12とシールドカバー14との間隙を電子の平均自由行程の1/10以下となる約5mmとした。

【0016】また、プラズマ発生室4下方の筒状シールドカバー14には、開口部15が設けられており、その開口部15を通してプラズマ発生室4からの引き出されたプラズマ流が筒状基板ホルダ12に装着された基板13に放射されるようになっている。16は反応ガス導入管であり、開口部15上方に設けられている。この反応ガス導入管16は、図2に示すように、外部から真空チャンバ8内にCH<sub>4</sub>ガスを導入するガス導入部16aと、この導入部16aにT字状に接続されたガス放出部16bとから構成されている。そして、ガス放出部16bは基板ホルダ12の回転方向に対して垂直に配置され、且つ開口部15上方の前記回転方向の上流側に位置するように取付けられている。ガス放出部16bには、前記回転方向に向けて下方約45度の方向に複数の孔21（本実施例では、8個）が形成されており、その孔21のピッチは、ガス導入部16a側が最も大きく、ガス導入部16aから遠ざかるに従って徐々に小さくなっている。これにより、導入部16aから導入されたCH<sub>4</sub>ガスは放出部16bの各孔21から均等に噴出する。

【0017】次に、上記装置を用いて基板13の表面にダイヤモンド状被膜を形成する方法について説明する。

【0018】先ず、基板ホルダ12の周側面に数十個の

Si基板13を等間隔で装着する。そして、真空チャンバ8内を $10^{-5} \sim 10^{-7}$  Torrに排気し、基板ホルダ12を約10rpmの速度で回転させる。次に、ECRプラズマCVD装置の放電ガス導入管5からArガスを供給すると共に、マイクロ波供給手段1から2.45GHz、200Wのマイクロ波を供給して、プラズマ発生室4内に形成されたArプラズマを基板の13表面に放射する。これと同時に、基板13に負の自己バイアスが発生するように、高周波電源10から13.56MHzのRF電圧を基板ホルダ12に印加し、反応ガス導入管16からCH<sub>4</sub>ガスを供給する。これにより、反応ガス導入管16から供給されたCH<sub>4</sub>ガスがプラズマの作用により分解され、炭素が反応性の高いイオンや中性の活性状態となって、基板13表面に放射される。以上の工程を行い、基板13の表面にダイヤモンド状被膜を形成する。

【0019】ここで、図3は上記被膜形成方法を用いて基板13の表面にダイヤモンド状被膜を形成した場合における、成膜時間と基板温度との関係をグラフ化したものである。尚、基板13に発生する自己バイアスが-50Vとなるように、高周波電源10から出力30WのRF電圧を基板ホルダ12に印加し、放電ガス導入管5から供給するArガスの供給分圧を $5.7 \times 10^{-4}$  Torrに、反応ガス導入管16から供給するCH<sub>4</sub>ガスの供給分圧を $1.0 \times 10^{-3}$  Torrに設定した。

【0020】図中の3本の直線は、①上記構成で被膜形成した場合、②上記構成において基板ホルダ12を回転させずに被膜形成した場合、③上記構成においてシールドカバー14を設けずに被膜形成した場合を夫々示している。

【0021】図に示すように、成膜時間15分経過後において、上記①の場合には約40℃、上記②の場合には約60℃であるのに対し、上記③の場合には約150℃となっており、上述したようにシールドカバー14を設けず被膜形成した場合には被膜形成個所以外の基板ホルダ12と真空チャンバ8間で放電が発生し、基板温度が上昇し高温となっていることがわかる。また、シールドカバー14を設けて被膜形成した場合には、基板ホルダ12を回転させたときの方が静止させたときより温度上昇が減少している。従って、基板ホルダ12の周側面をシールドカバー14で囲繞すると共に、基板ホルダ12を回転させながら被膜形成処理を行うことにより、基板13を低温に維持したまま成膜を行うことが可能となり、基板13の耐熱性を考慮する必要がない。

【0022】次に、上記ダイヤモンド状被膜形成方法において、基板13に発生する自己バイアスが-50VとなるようにRF電圧を印加すると共に、反応ガス導入管16から供給するCH<sub>4</sub>ガスの供給分圧を $3.0 \times 10^{-4}$  Torr、 $1.0 \times 10^{-3}$  Torr、 $1.3 \times 10^{-3}$  Torrのいずれかに設定し、その場合の放電ガス導入管5から供給するArガスの供給分圧に対する被膜硬度の変化を図4に示す。ここで、被

5

膜硬度はビッカース硬度を表しており、JIS G0202の規格に基づいて測定した。

【0023】また、放電ガス導入管5から供給するArガスの供給分圧を $5.7 \times 10^{-4}$  Torrに、反応ガス導入管16から供給する $\text{CH}_4$ ガスの供給分圧を $1.0 \times 10^{-3}$  Torrに設定し、高周波電源10の出力を可変させて基板13に発生する自己バイアスを変化させた場合の、自己バイアスに対する被膜硬度の変化を図5に示す。

【0024】尚、放電ガス導入管5から供給するArガスの供給分圧、及び反応ガス導入管16から供給する $\text{CH}_4$ ガスの供給分圧を $1.0 \sim 20.0 \times 10^{-4}$  Torrの他の値に設定した場合においても図4、図5とも同様の結果が得られた。

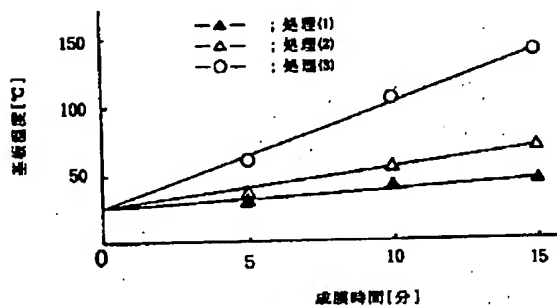
【0025】図4に示すように、被膜硬度が放電ガス導入管5から供給するArガスの供給分圧に関係なく、約3000 Hvとなっており、しかも、反応ガス導入管16から供給する $\text{CH}_4$ ガスの供給分圧を可変させた場合においても略同じ結果となっている。即ち、この図からArガス、及び $\text{CH}_4$ ガスの供給分圧に関係なく、所定の被膜硬度の有するダイヤモンド状被膜が基板13表面に形成されることが分かる。

【0026】また、図5に示すように、基板13に発生する自己バイアスが0Vでは被膜硬度が約500 Hvと低い値となっており、自己バイアスが0V～20Vではその電圧の負への増加にともない被膜硬度が高くなり、自己バイアスが-20Vでは約3000 Hvの高い値を有しており、また、自己バイアスが-20V以下では殆ど変化が見られず約3000 Hvとなっている。従って、Arガス、及び $\text{CH}_4$ ガスの供給分圧に関係なく、基板13に発生する自己バイアスが-20V以下となるように高周波電源10のRF電圧を設定することにより、基板13の表面に約3000 Hvの高硬度を有するダイヤモンド状被膜が形成されることが分かる。

【0027】

【発明の効果】以上述べた通り本発明によれば、ECR

【図3】



6

プラズマCVD装置を用い、Arガスのプラズマ流中に $\text{CH}_4$ ガスを供給して基板表面にダイヤモンド状被膜を形成するダイヤモンド状被膜形成方法において、基板に発生する自己バイアスを制御することにより、基板表面に高硬度を有するダイヤモンド状被膜を形成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明一実施例としてのダイヤモンド状被膜形成のための装置を示す概略断面図である。

10 【図2】反応ガス導入管の平面図である。

【図3】基板の表面にダイヤモンド状被膜を形成した場合における、成膜時間と基板温度との関係を示す図である。

【図4】図1実施例の装置を用いた場合の、Arガスの供給分圧に対する被膜硬度の変化を示す図である。

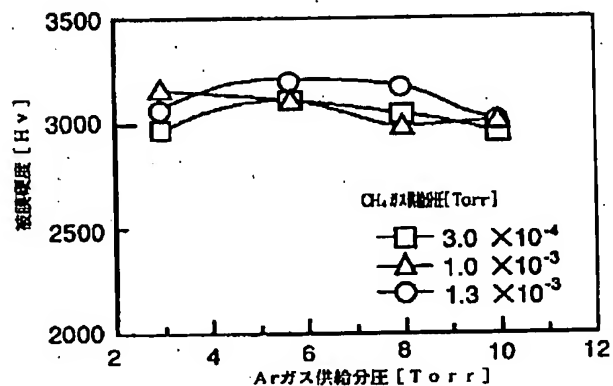
【図5】図1実施例の装置を用いた場合の、基板ホルダ12に印加するRF電圧に対する被膜硬度の変化を示す図である。

20 【図6】従来のECRプラズマCVD装置を示す概略断面図である。

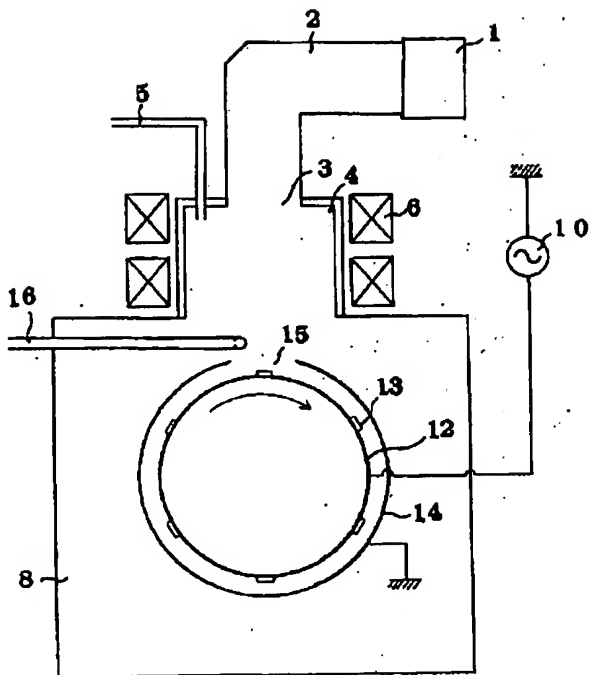
【符号の説明】

- 1 マイクロ波供給手段
- 2 導波管
- 3 マイクロ波導入窓
- 4 プラズマ発生室
- 5 放電ガス導入管
- 6 磁気回路
- 7, 13 基板
- 8 真空チャンバ
- 9, 16 反応ガス導入管
- 10 高周波電源
- 11 基板ホルダ
- 12 筒状基板ホルダ
- 14 筒状シールドカバー
- 15 開口部

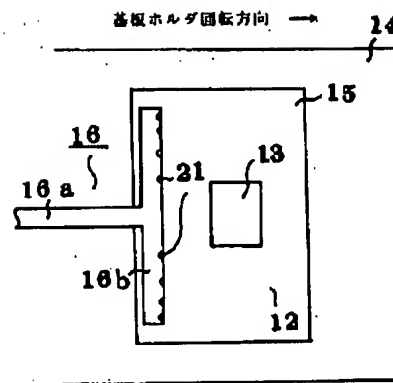
【図4】



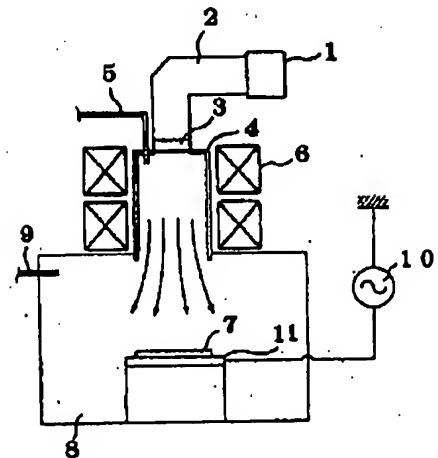
【図1】



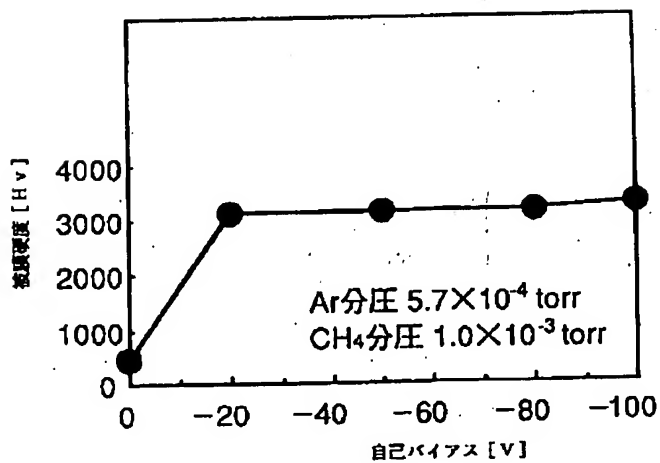
【図2】



【図6】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H 0 1 L 21/205

21/31

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 木山 精一  
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内